

7. English Abstract of Japanese Unexamined Patent Publication

No. 1997(Hei 9)-31250 provided by Derwent WPI

1/7/2

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011183705

WPI Acc No: 1997-161630/199715

Tread rubber compsn. used for stud-less tyres - comprises at least one rubber component, e.g. isoprene, soln. polymerisation SBR, and clay comprising kaolinite

Patent Assignee: SUMITOMO RUBBER IND LTD (SUMR )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9031250	A	19970204	JP 95179011	A	19950714	199715 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95179011 A 19950714

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9031250	A		7 C08L-021/00	

Abstract (Basic): JP 9031250 A

A tread rubber compsn. (X) used comprises (A) at least one rubber component selected from natural rubber, isoprene rubber, and a butadiene rubber as a main component, (B) a soln. polymerisation SBR, which has a content of bonded styrene of less than 30 % and a content of vinyl bond in butadiene part of 30-70 wt.%, and (C) 5-40 pts.wt. of a clay comprising mainly kaolinite to 100 pts.wt. of the rubber component.

USE - (X) is used for studless tyres.

ADVANTAGE - The studless tyres exert a high damping force on icebound roads.

Dwg.0/3

Derwent Class: A18; A95; Q11

International Patent Class (Main): C08L-021/00

International Patent Class (Additional): B60C-001/00; C08K-003/34; C08L-009/06

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31250

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	K C X		C 0 8 L 21/00	K C X
B 6 0 C 1/00		7504-3B	B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 3/34			C 0 8 K 3/34	
C 0 8 L 9/06	L B D		C 0 8 L 9/06	L B D

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-179011

(22) 出願日 平成7年(1995)7月14日

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 水野 洋一

兵庫県明石市魚住町清水41番地の1 住友  
ゴム魚住寮内

(72) 発明者 角丸 一夫

兵庫県神戸市北区筑紫が丘5丁目2番地の  
9

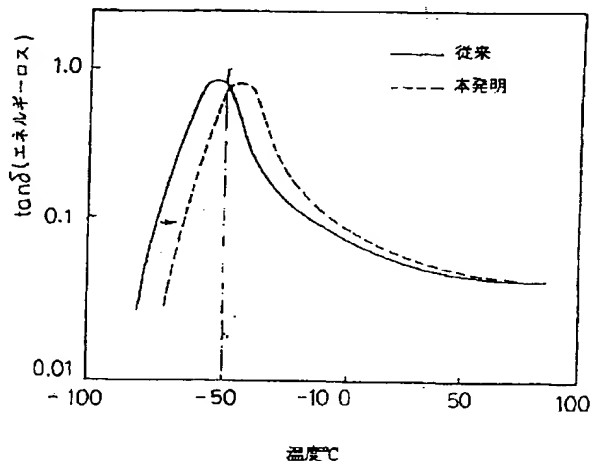
(74) 代理人 弁理士 安田 敏雄

(54) 【発明の名称】 スタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 氷雪面での制動性能に優れたスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム成分は、天然ゴム、イソブレンゴム、及びブタジエンゴムからなる群の少なくとも1種を主成分とし、さらに結合スチレン含有量が30重量%以下、ブタジエン部分中のビニル結合含有量が30~70重量%の溶液重合SBRを含んでいて、前記ゴム成分100重量部あたりカオリナイトを主成分とするクレーが5~40重量部配合されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム成分は、天然ゴム、イソブレンゴム、及びブタジエンゴムからなる群の少なくとも1種を主成分とし、さらに結合スチレン含有量が30重量%以下、ブタジエン部分中のビニル結合含有量が30～70重量%の溶液重合SBRを含んでいて、前記ゴム成分100重量部あたりカオリナイトを主成分とするクレーが5～40重量部配合されていることを特徴とするスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

【請求項2】 前記溶液重合SBRのゴム成分中の含有率は、5～40重量%であることを特徴とする請求項1に記載のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

【請求項3】 前記ゴム成分100重量部あたりシリル化剤を0.05～8重量部配合されていることを特徴とする請求項1又は2に記載のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、氷雪路面上でのグリップ性を改良したスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】凍結路面に対して優れたグリップ力を示すタイヤとしてスパイクタイヤがある。スパイクタイヤは、トレッドゴムと路面とのグリップ力と関連ある摩擦であるヒステリシスロス摩擦、粘着摩擦、及び掘り起こし摩擦のうち、掘り起こし摩擦力が大きいために、凍結路面で優れたグリップ力を発揮できる。

【0003】しかし、近年の粉塵公害対策として、スパイクタイヤが禁止される傾向にあり、スパイクのないスタッドレスタイヤの普及が急ピッチに進んでいる。スタッドレスタイヤについては、発泡又は有機繊維を混入することによりトレッド表面の凹凸を増やす等の工夫をして掘り起こし摩擦力を高めたものがあるが、スタッドレスタイヤはスパイクタイヤに比して掘り起こし摩擦力が小さいために、そのグリップ力はスパイクタイヤよりも劣る。

【0004】また、凍結路面のように非常に摩擦係数の小さい路面では、ヒステリシスロス摩擦も小さい。このため、グリップ力の向上に寄与するもう一方の摩擦、すなわち、粘着摩擦を高めることにより、凍結路面に対するグリップ力を高めることが工夫されている。粘着摩擦力に対しては、ゴム質そのものが影響を及ぼすので、例えば、ゴム質を軟らかくして路面との接触面積を増加させることで粘着摩擦力の増加を図ることができる。ゴム質を軟らかくする方法としては、充填剤の量を減らしたり、低温でも硬化しにくいブタジエンゴムやイソブレンゴムを用いたり、軟化剤を添加したりすることが行われている。しかし、操縦安定性や耐摩耗性の観点から、極

端に軟らかくすることはできないため、かかる方法による粘着摩擦の増大による方法では、不十分である。一方、発進、制動時の摩擦によって凍結路面が融解して発生する水膜を排除して、トレッドゴムと氷面との接触面積を増大することによっても粘着摩擦を高めることができる。トレッド表面の凹凸を増やすことは、前述の掘り起こし摩擦を増大するだけでなく、凹部に周囲の水を吸い上げることによって水膜を排除し、粘着摩擦の増大にも寄与する。しかし、水膜除去のために凹部を増やすことは氷面との接触面積の減少につながり、接触面積増大によるグリップ力の向上とは相反するため、その効果には限界がある。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、特定のゴム成分を添加して、ゴム組成物の低温領域の損失係数を調節することにより、ヒステリシスロス摩擦を向上させるとともに、ゴムに撥水性を付与して、粘着摩擦を向上させて氷雪面での制動性能に優れたスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定のポリマーを添加することにより、雪氷上性能に関係ある $-10\sim-50^{\circ}\text{C}$ における損失係数を変化させて、ヒステリシスロス摩擦を増大させることに着目して、本発明の完成に至った。すなわち、本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、ゴム成分は、天然ゴム、イソブレンゴム、及びブタジエンゴムからなる群の少なくとも1種を主成分とし、さらに結合スチレン含有量が30重量%以下、ブタジエン部分中のビニル結合含有量が30～70重量%の溶液重合SBRを含んでいて、前記ゴム成分100重量部あたりカオリナイトを主成分とするクレーが5～40重量部配合されていることを特徴とする。

【0007】本発明のゴム組成物のゴム成分は、主成分が、天然ゴム、イソブレンゴム、及びブタジエンゴムからなる群の少なくとも1種で、さらに結合スチレン含有量が30重量%以下、ブタジエン部分中のビニル結合含有量が30～70重量%の溶液重合SBRを含んでいて、従来スタッドレスタイヤ用のポリマーとしては、低温での硬度を低くする目的で、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等のガラス転移点の低いポリマーが使用されてきた。これらのゴムを用いたゴム組成物の温度と損失係数 $\tan\delta$ との関係は、図1中の実線(一)で示されるようになり、ブレンド比にもよるが、 $\tan\delta$ のピーク温度は一般に $50^{\circ}\text{C}$ 以下に現れる。

【0008】本発明のゴム組成物におけるゴム成分は、特定の溶液重合SBRを含んでいることから、温度と損失係数との関係は、図1中の点線( )で示されるようになり、 $\tan\delta$ のピーク温度が若干高温域側にシフトし、 $\tan\delta$ のピークを $-50^{\circ}\text{C}$ より高くすることがで

きる。氷雪路面におけるグリップ性能は、 $-50 \sim -10^\circ\text{C}$ の温度領域の  $\tan \delta$  が大きい程優れているという関係にあるので、ゴム成分の一部を溶液重合SBRに置き換えることにより、ヒステリシスロスが増大し、グリップを高めることができる。

【0009】本発明に用いられる溶液重合SBRは、結合スチレン含有量が30重量%以下、ブタジエン部分中のビニル結合含有量が30~70重量%である。スチレン結合含有量が30重量%を越えると、低温での硬度の上昇が著しくなって耐摩耗性が低下するからである。またブタジエン部分中のビニル結合含有量が30重量%未満であると雪氷上性能の改善効果が認められず、70重量%を越えると低温での硬度の上昇が著しくなって耐摩耗性が低下するからである。

【0010】このような溶液重合SBRのゴム成分中の含有率は、5~40重量%、特に10~30重量%であることが好ましい。ゴム成分中の含有率が5%未満では氷雪性能の改善効果が認められず、40重量%以上では耐摩耗性の低下及び低温での硬度の増加が顕著となり、好ましくないからである。本発明のゴム組成物は、カオリナイトを主成分とするクレーを、ゴム成分100重量部あたり5~40重量部配合されている。クレーとしては、600~800℃に焼成したクレーが好ましく用いられる。カオリナイトを主成分とするクレーは、表面に親水基が表出していたり、結晶中に構造水を含有している場合があるので、600~800℃に焼成することにより、構造水を失って疎水性が向上し、トレッドゴムの撥水性に寄与するからである。一方、600℃未満の焼成では、結晶中の構造水をとばすことが困難であり、800℃を越えるとカオリナイトの結晶構造が変化しやすくなるからである。

【0011】このようなクレーは、さらに、焼成後シリル化剤で処理することにより、撥水性を向上させることができる。ここで、シリル化剤とは、ゴム組成物中のOH基、NHR基、COOH基、CONH基、SH基等の活性水素と容易に反応して、これらの活性水素を三置換シリル基( $\text{SiR}_3$ )に置換する有機ケイ素化合物である。シリル化剤の作用により、トレッドゴム組成物に撥水性を付与することができる。トレッドの撥水性が向上することにより、トレッドと路面との間に存在する水膜が除去され、トレッドと路面との実接触面積が増大し、粘着摩擦力が向上する。

【0012】本発明に用いられるシリル化剤は、有機化合物中の活性水素をシリル基で置換保護できる試薬であればよく、その種類は特に制限しない。具体的には、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン化合物；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビ

ニルトリス( $\beta$ メトキシ)シラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；ヘキサメチルジシラザン等のシラザン化合物；N-トリメチルシリルアセトアミド、N,O-(ビストリメチルシリル)アセトアミド等のアセトアミド類；N,N-(ビストリメチルシリル)ウレア等の尿素類等が挙げられる。これらのシリル化剤は、単独で用いてもよいし、任意の2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのシリル化剤のうち、特にクロロシラン化合物、アルコキシシラン化合物、シラザン化合物が好ましく用いられる。

【0013】前記ゴム成分100重量部あたりシリル化剤の配合量は、0.05~8重量部、好ましくは0.1~5重量部であり、かかる範囲内でクレー量に応じて適宜選択することが好ましい。0.05重量部未満では配合効果がほとんど認められず、5重量部を越えると未反応のシリル化剤が表面に析出して滑り抵抗を小さくし、逆に氷上での性能が低下する傾向にあり、更にコストが高くなり過ぎるからである。

#### 【0014】

【実施例】以下、本発明を具体的実施例に基づいて説明する。表1に示す配合組成に基づいて、ゴム成分の種類、焼成クレーの種類及び配合量、シリル化剤の配合量、プロセスオイルの配合量を、表3及び表4に示すように変えたゴム組成物No. 1~15を調製した。特定の溶液重合SBRを含まないゴム組成物No. 1, 3, クレーを含まないNo. 2、クレーの配合量が多すぎるNo. 15は比較例に該当し、この他は実施例に該当する。尚、溶液重合SBRとしては、表2に示す化学組成を有する3種類の溶液重合SBR(SBR①~SBR③)を用いた。

#### 【0015】

##### 【表1】

配 合 組 成	配合量 (重量部)
ゴム成分	100
カーボンブラック	55
クレー	変 量
シリル化剤	変 量
プロセスオイル	変 量
ワックス	2
老化防止剤	1
ステアリン酸	4
亜鉛華	3
硫黄	1
加硫促進剤	0.8

【0016】

【表2】

種 類	商 品 名	結合スチレン量 (%)	結合ビニル量 (%)
SBR①	日本ゼオン <sup>（株）</sup> 製のNS116	21	63
SBR②	日本合成ゴム <sup>（株）</sup> 製のSL574	15	57
SBR③	住友化学工業 <sup>（株）</sup> 製のSE9191	25	40

【0017】表1中、カーボンブラックとしては、東海カーボン株式会社製のN220、プロセスオイルとしては、出光興産株式会社製のダイアナプロセスPS32、ワックスとしては、大内新興化学株式会社製のサンノックワックス、老化防止剤としては精工化学社製のオゾン6C、加硫促進剤としては大内新興化学社製のノクセラーNSを用いた。シリル化剤としては、信越化学株式会社製のKBC-1003を用いた。KBC-1003は、ビニルトリス（βメトキシエトキシ）シランである。クレーとしては、クレーA及びクレーBの2種類のクレーを用いた。クレーAは、600℃で焼成した非晶質のメタカオリンであるバーグス製のアイスカップK、クレーBは、アイスカップKを予め上記シリル化剤で処理したものであり、シリル化剤の処理量は、約1重量%である。尚、表3におけるシリル化剤の配合量のうち、No. 6については、クレーBの処理剤として含まれている量が記載されている。

【0018】調製したゴム組成物について、下記評価方法に従って、ゴム硬度、粘弾性特性、制動特性、接触角、耐摩耗性を評価した。評価結果を併せて表3及び表4に示す。

【評価方法】

(a) ゴム硬度

JIS K6301に準じて0℃における硬度を測定した。

【0019】(b) 粘弾性特性

調製したゴム組成物を同一条件で加硫して加硫ゴム試験片を作成し、作成した加硫ゴム試験片を用いて、岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータで、周波数10Hz、動歪み0.5%の条件下で損失係数の温度分散を測定した。得られた測定結果から、-30℃の損失係数（ $\tan \delta$ （-30℃））を読み取り、ゴム組成物No. 1の測定値を100としたときの比で表した。また、損失係数のピーク温度（℃）を読み取った。

【0020】(c) 接触角

接触角とは、図2に示すように、ゴム1表面に水滴2が付着した状態において、ゴム1と水滴2との境界が接する角度（ $\theta$ ）をいい、ゴムに対する水の濡れやすさを表す。接触角が鈍角である程、濡れにくく、ゴムの撥水性が優れていることを示す。

【0021】図3に示す装置システムを用いて、前進時、後退時について、各々接触角の余弦（ $\cos$ ）を計測し、下式により接触角を求めた。式中、 $\theta_a$ は前進時の接触角であり、 $\theta_r$ は後退時の接触角である。

$$\theta = \cos^{-1} \{ 1/2 \times (\cos \theta_a + \cos \theta_r) \}$$

ゴム組成物No. 1における $\theta$ の値を100として、他

のゴム組成物の接触角 $\theta$ を指数で表した。指数の値が大きい程、接触角が大きい（鈍角である）ことを示す。

【0022】(d) 制動性能

調製したゴム組成物を用いてスタッドレスタイヤ（185/70R14）を製造した。製造したタイヤを2000ccの前輪駆動（FF）方式の国産車に装着し、氷上、雪上制動性能の測定を行った。氷上性能の測定は、スケートリンクで、気温2℃の条件で行い、雪上性能の測定は、北海道名寄テストコースで、気温-4℃の条件で行った。

【0023】測定は、時速30km/hで走行した後、急制動し、車輪がロックされてから停止するまでの距離を求め、比較例1における停止距離を100として、他

のゴム組成物について測定した停止距離を指数で表した。指数が大きい程、制動性能が良好であることを示す。

(e) 耐摩耗性

岩本製作所製のランボーン摩耗性試験機を用い、荷重2.5kg、スリップ率20%と40%の条件下で試験片の摩耗量を測定した。両スリップ率での摩耗量の平均を計算し、ゴム組成物No. 1の摩耗量平均値を100として、他のゴム組成物の摩耗量の平均値を指数で示した。摩耗指数が大きい程、耐摩耗性が良好であることを示す。

【0024】

【表3】

		1	2	3	4	5	6	7	8
		比較例			実施例				
ゴム組成物	天然ゴム	80	60	80	60	60	60	80	60
	ブタジェンゴム	20	20	20	20	20	20	—	—
	SBR①	—	20	—	20	20	20	20	40
	SBR②	—	—	—	—	—	—	—	—
	SBR③	—	—	—	—	—	—	—	—
クレイ	クレイ-A	—	—	10	10	10	—	10	10
	クレイ-B	—	—	—	—	—	10	—	—
シリル化剤		—	—	0.1	—	0.1	0.1	0.1	0.1
プロセスオイル		12	12	12	15	15	15	17	20
特性	硬度	55	56	57	55	55	55	55	55
	$\tan \delta (-30^\circ\text{C})$	100	124	102	124	126	125	130	146
	ピーク温度 (°C)	-52	-48	-52	-49	-49	-49	-44	-40
	接触角	100	101	105	103	104	105	103	104
	氷上制動性	100	110	108	114	117	118	120	133
	雪上制動性	100	111	107	112	112	113	114	119
	耐摩耗性	100	92	90	85	87	89	85	83

【0025】

【表4】

		9	10	11	12	13	14	15
		実 施 例						比較例
ゴ ム 成 分	天然ゴム	60	60	60	60	60	60	60
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20
	SBR①	20	20	20	20	—	—	20
	SBR②	—	—	—	—	20	—	—
	SBR③	—	—	—	—	—	20	—
ク レ ー	クレ－A	5	30	10	10	10	10	50
	クレ－B	—	—	—	—	—	—	—
シリル化剤		0.05	0.3	1.0	5.0	1.0	1.0	0.5
プロセスオイル		14	22	14	10	15	15	28
特 性	硬度	55	55	55	55	55	55	55
	$\tan \delta (-30^{\circ}\text{C})$	124	126	124	122	123	123	128
	ピーク温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	-48	-48	-49	-48	-48	-48	-47
	接触角	102	106	107	109	104	105	107
	氷上制動性	113	123	124	123	116	116	121
	雪上制動性	112	121	117	115	113	112	120
	耐摩耗性	89	78	85	81	87	86	64

【0026】〔評価〕表3及び表4から、ゴム組成物No. 1とNo. 2、及びNo. 3とNo. 5との比較から、溶液重合SBRを含有すると、 $\tan \delta$ のピーク温度が高温側へシフトし、 $-30^{\circ}\text{C}$ の $\tan \delta$ 値が向上することがわかる。さらに、それらの $\tan \delta$ の高温域側へのシフトが、氷雪面の制動性の向上に寄与していることがわかる。また、No. 5, 13, 14から、これらの傾向は、結合スチレン量、結合ビニル量が所定範囲にある溶液重合SBRであれば、成立するといえる。

【0027】さらに、No. 7とNo. 8との比較から、溶液重合SBRの配合量が増加する程、氷雪制動性能が向上することがわかる。さらにまた、No. 2とNo. 4との比較から、焼成クレ－の添加により、接触角が向上し、氷雪性能が向上していることがわかる。さらに、No. 4とNo. 5との比較から、シリル化剤の添加により、接触角が増大し、氷雪性能が向上しているといえる。またさらに、No. 9とNo. 10との比較から、シリル化剤及び焼成クレ－の配合量を増加することにより接触角及び氷雪性能が向上することがわかる。一方、No. 11とNo. 12との比較から、クレ－量を

一定にして、シリル化剤のみの配合量を増大させても、接触角、氷雪性能の顕著な効果は認められない。また、No. 11とNo. 15との比較から、クレ－量が多くなっても、シリル化剤の配合量が対応して増加しないと、接触角、氷雪性能の向上は認められなかった。尚、クレ－量が多くなりすぎると、耐摩耗性が低下する（No. 15参照）。

【0028】これらの結果から、溶液重合SBRとシリル化剤、焼成クレ－は、氷雪性能に対して、加算的乃至は相乗的に寄与していることがわかる。尚、No. 5とNo. 6との比較から、シリル化剤とクレ－を別々に添加するよりも、シリル化剤でクレ－を予め処理した状態で添加する方が、若干、撥水性、氷雪性能が向上することがわかる。

【0029】また、溶液重合SBR及び焼成クレ－の配合により耐摩耗性が低下しているが、ゴム成分中の溶液重合SBRの割合が30重量%、焼成クレ－の配合量が40重量部程度であれば、スタッドレスタイヤ用トレッドとして問題はない。

【0030】

【発明の効果】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、撥水性に優れ、氷雪路面におけるグリップ性に関する温度域でのヒステリシス損失が大きい。従って、本発明のゴム組成物を用いて作成したトレッドを有するタイヤは、耐摩耗性の低下をスタッドレスタイヤとして実用上問題がない範囲の低下にとどめつつ、氷雪制動性能の向上を図ることができる。

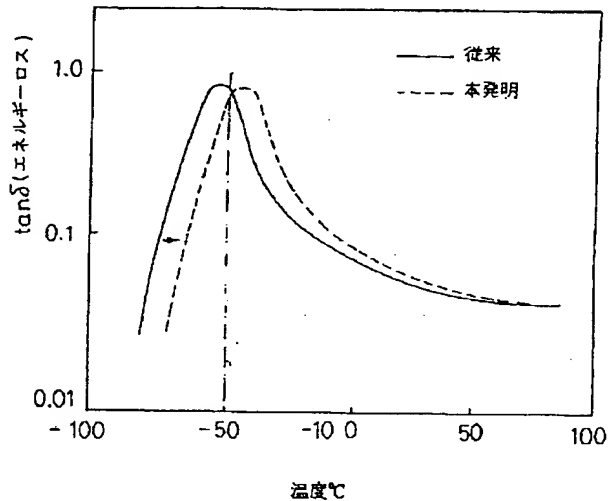
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明及び従来のゴム組成物の温度と損失係数の関係を示すグラフである。

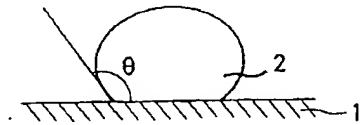
【図2】接触角を説明するための図である。

【図3】接触角の測定に用いた装置システムを示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】

